

⑫ 特許公報(B2)

平1-20276

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成1年(1989)4月14日

D 21 C 3/00

8118-4L

発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 バルブの製造方法

審判 昭61-2032

⑮特 願 昭55-178700

⑯公 開 昭57-112485

⑰出 願 昭55(1980)12月19日

⑱昭57(1982)7月13日

⑲発明者 野村 芳 禾 千葉県市川市原木3-15-3-104

⑳発明者 矢口 時 也 東京都江戸川区東篠崎町5280

㉑出願人 本州製紙株式会社 東京都中央区銀座5丁目12番8号

審判の合議体 審判長 宇羽野 元 審判官 山本 和 誠 審判官 藤井 靖子

㉒参考文献 特開 昭55-6585(JP, A) 特開 昭53-74101(JP, A)

1

㉓特許請求の範囲

1 リグノセルロース物質をアルカリ蒸解または亜硫酸塩蒸解する工程において、水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物をリグノセルロース物質に対し0.005～3%と該化合物のリグノセルロース物質への浸透促進剤として(イ)ポリエチレンオキサイドの多環フェノール付加物または(ロ)ポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドコポリマーの高級脂肪酸、アルコール、アルキルフェノール、多環フェノール付加物(非イオン系)及び前記(イ)、(ロ)の硫酸エステル塩、磷酸エステル塩(アニオン系)をリグノセルロース物質に対し0.001～1%添加して蒸解することを特徴とするバルブの製造方法。

2 水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物が、1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンまたは9, 10-ジヒドロキシアントラセンである特許請求の範囲第1項記載のバルブの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はアルカリバルブまたは亜硫酸バルブ製造の蒸解工程において、ジヒドロキシアントラセン化合物およびポリアルキレンオキサイドポリマーを添加して蒸解することを特徴とするバルブの製造方法に関する。本発明において、アルカリバルブとはクラフト法、ソーダ法、炭酸ソーダ法、ポリサルファイド法等の各種アルカリ蒸解バルブの総称であり、また亜硫酸塩法バルブとはアルカ

2

リ性亜硫酸塩法、中性亜硫酸塩法、重亜硫酸塩法の各種亜硫酸塩法バルブの総称である。木材、バガス、麻その他のリグノセルロース物質からバルブを製造するに際し、バルブ化歩留を向上させるとともに蒸解速度を高め、バルブ品質の向上をはかることは、原木原単位やエネルギー原単位を低下させて良質な製品を経済的に生産させるために不可欠の条件であり、それを目的とした種々の試みがなされてきた。例えば特開昭53-74101号「バルブの製造方法」(本州製紙出願)においては、リグノセルロース物質をアルカリ性薬液または亜硫酸塩法薬液で処理するバルブ化工程において、少量のジヒドロキシアントラセン誘導体を添加して蒸解を行なうことを特徴とする方法が示されている。この中でジヒドロキシアントラセン誘導体とは、ジヒドロジヒドロキシアントラセンなどに代表される水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物である。

一方水に不溶のキノン化合物またはヒドロキシル基を含有する有機環式化合物の微粉形でこれと表面活性剤を含むバルブ製造用の試剤は特開昭55-6585号「バルブ製造用試剤」(バイエルアクチエンゲゼルシャフト出願)によつて、また非水溶性キノン化合物の粉末とイオン性界面活性剤とが均一に混合している水分散系キノン化合物の組成物については、特開昭54-100332号「キノン化合物の組成物およびその製造法」(新日本製鉄化学出願)に示されている。特開昭55-6585号や特開

3

昭54-100332号は何れも水に不溶性のキノン化合物を微粉化してこれに活性剤を組合せ、安定な水系のキノン化合物懸濁液を得ることを目的としたもので、水に不溶性のキノン化合物の微粉末を活性剤の働きで水に分散させようという主旨のものである。

本発明はそのまゝでも水に可溶なジヒドロキシアントラセン化合物とアルカリ蒸解や亜硫酸塩蒸解工程でも安定な特定のポリアルキレンオキサイドポリマーを組合せて用いることにより、木材チップのようなりグノセルロース物質へのジヒドロキシアントラセン化合物の浸透拡散が促進され、収率向上、蒸解速度向上、パルプ品質の向上がジヒドロキシアントラセン化合物の単独添加よりも更に改善されることを見出したものである。

一般に木材チップについては、NaOH、Na₂S、Na₂SO₃などの浸透は比較的速いが、分子の大きいジヒドロキシアントラセン化合物の木材チップ内部への浸透拡散速度は極めて遅い。このため例えば水分の低い木材チップや樹脂分の多いチップ、或いは蒸解工程においてチップへの薬液浸透時間が短い場合は、ジヒドロキシアントラセン化合物の単独添加では木材チップ内部へのジヒドロキシアントラセン化合物の浸透拡散が十分でなく、従つてその添加効果を十分発揮させることができなかった。

本発明はアルカリ蒸解または亜硫酸塩蒸解時の薬液、温度において、化学的に安定で且つジヒドロキシアントラセン化合物の木材チップへの浸透促進剤として非イオン系またはアニオン系の特定のポリアルキレンオキサイドポリマーを、ジヒドロキシアントラセン化合物と併用することにより、速かにジヒドロキシアントラセン化合物をチップ内部へ浸透させ、蒸解初期に起こる顕著なヘミセルロースの分解溶出を、ジヒドロキシアントラセン化合物のピーリング反応抑制作用で防止し、効果的な蒸解歩留向上とパルプ品質向上を達成しようとするものである。

本発明に用いる水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物は、9, 10-ジヒドロキシアントラセン(アントラハイドロキノン)または1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンが適し、これをリグノセルロース物質に対し、0.005~3%好ましくは0.01~0.1%添加する。またこ

4

れと併用するリグノセルロース物質への浸透促進剤である特定のポリアルキレンオキサイドポリマーは、親水基がポリオキシアルキレン殊にポリエチレンオキサイドの多価フェノール付加物及びポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドコポリマーの各種の付加物である非イオン系またはアニオン系界面活性剤であつて、本発明者等が各種界面活性剤について検討した結果、アルカリ蒸解または亜硫酸塩蒸解時の薬液、温度において安定で且つジヒドロキシアントラセン化合物の浸透促進剤としてすぐれた性能を有することが判明し、選んだものである。カチオン系はジヒドロキシアントラセン化合物の蒸解助剤効果即ち、蒸解歩留向上、蒸解速度向上両効果を阻害するため、使用に適さず、また非イオン系、アニオン系でも親水基にポリオキシアルキレンを含まない界面活性剤は蒸解液中での不安定性或いは浸透促進効果が少ないためかポリアルキレンオキサイドポリマーほどの効果が得られなかつた。

非イオン系またはアニオン系ポリアルキレンオキサイドポリマーとしては、ポリエチレンオキサイドの多価フェノール付加物(非イオン)またはポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドコポリマーの高級脂肪酸、アルコール、アルキルフェノールまたは多環フェノール付加物(非イオン)及びこれらの硫酸エステル塩、磷酸エステル塩(アニオン)が用いられ、その添加量はリグノセルロース物質の重量の0.001~1%、好ましくは0.002~0.5%を通常の蒸解時に添加して蒸解する。例えばこの9, 10-ジヒドロキシアントラセン(以下ジヒドロキシアントラセンと略記)はアントラキノンを経由して得られ、また1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアントラセン(以下ジヒドロジヒドロキシアントラセンと略記)はナフトキノンをブタジエンとのディールスアルダー反応付加物に酸例えば稀硫酸を作用させて容易に得ることができ、これらの水溶性ジヒドロキシアントラセン化合物は通常の蒸解液へ容易に溶解する。

これと併用する本発明のポリアルキレンオキサイドポリマーは、通常の蒸解液へジヒドロキシアントラセン化合物と同時に溶解せしめてもよいし、またジヒドロキシアントラセン化合物とは別に、木釜の入口でチップに直接添加してもよい。

一方水に不溶性のキノン化合物（例えば 9, 10-アントラキノ）に本発明のポリアルキレンオキサイドポリマーを併用しても、蒸解初期にはキノン化合物は蒸解液に不溶性であるからチップ内部への浸透促進には何らの効果がない。

従って本発明の場合と異なり歩留向上、蒸解促進には何ら併用効果は認められない。

以下実施例により説明する。

実施例 1

針葉樹チップ 600 g を 4 ℓ オートクレーブに詰*

	第 1 表		通常のクラフト法
	ジヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドコポリマーを併用したクラフト蒸解(本発明)	ジヒドロキシアントラセンのみを添加したクラフト蒸解(特開昭53-74101号の方法)	
蒸解歩留%	49.5	48.6	46.5
カツパー価	39	42	51
比破裂度	7.3	6.9	6.2
裂断長 km	8.5	8.2	7.0
比引裂度	170	170	170

実施例 2

広葉樹チップ 700 g を 4 ℓ のオートクレーブに詰め、これに NaOH 15.5% (Na₂O として) のソーダ蒸解液を加え、さらにジヒドロキシアントラセンと非イオン系ポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドコポリマーのアルコール付加*

20×物(東邦化学製 FT-257) をそれぞれ対チップ重量 0.02% と 0.01% 添加し、155℃ で 75 分間蒸解した。一方比較のため通常のソーダ法およびソーダ法にジヒドロキシアントラセンのみを 0.02% 添加した蒸解も行なつた。

これらの結果を第 2 表に示す。

	第 2 表		通常のソーダ法
	ジヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドコポリマーを併用したソーダ法(本発明)	ジヒドロキシアントラセンを添加したソーダ法(特開昭53-74101号の方法)	
蒸解歩留%	54.8	53.9	53.0
カツパー価	44	50	78
比破裂度	4.7	4.3	3.0
裂断長 km	6.3	6.1	4.5
比引裂度	110	110	100

実施例 3

亜麻 400 g を 4 ℓ のオートクレーブに詰め、これに Na₂SO₃ 18%、NaOH 3% を含む蒸解液を加え、さらにジヒドロキシアントラセンと非イオン系ポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドコポリマーの高級脂肪酸付加物(東

35 邦化学製) をそれぞれ 0.05%、0.005% 添加し、180℃ で 4 時間蒸解した。別に比較のためジヒドロキシアントラセンのみを 0.05% 添加した亜硫酸ソーダ法及び通常の亜硫酸ソーダ法について蒸解試験を行なつた。

これらの結果を第 3 表に示す。

7

8

	第 3 表	
	ジヒドロジヒドロキシアントラセンとポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドコポリマーを併用した亜硫酸ソーダ法(本発明)	ジヒドロジヒドロキシアントラセンのみ添加した亜硫酸ソーダ法(特開昭53-74101号の方法)
蒸解歩留%	63.6	62.5
カツパー価	6	8
裂断長 km	9.3	8.9
比引裂度	190	190

実施例 4

広葉樹チップ700gを4ℓのオートクレーブに詰め、これにNaOH15.5% (Na₂Oとして) のソーダ蒸解液を加え、さらに1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンと非イオン系ポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドコポリマーのアルコール付加物(東邦化学製FT257)をそれぞれチップの絶乾重量に対し、0.02%と0.005%を添加し、155°Cで75分間蒸解し*

*た。

一方比較のため水に不溶性の9, 10-アントラキノンについても同様の実験を行なった。

これらの結果を第4表に示すが、本発明の水に可溶性のジヒドロジヒドロキシアントラセンには浸透剤の併用効果があるが、水に不溶性の9, 10-アントラキノンには併用効果はないことがわかる。

	第 4 表	
	ジヒドロジヒドロキシアントラセンとポリアルキレンオキサイドポリマーを併用したソーダ法(本発明)	ジヒドロジヒドロキシアントラセンを添加したソーダ法
蒸解歩留%	54.9	53.8
カツパー価	46	51
比破裂度	4.7	4.2
裂断長 km	6.5	6.1
比引裂度	115	115

実施例 5

針葉樹チップ600gを4ℓオートクレーブに詰め、これに活性アルカリ17%、硫化度25%のクラフト蒸解液を加え、さらにジヒドロジヒドロキシアントラセンとアニオン系ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩(多価フェノールの硫酸エステル塩)*

*(東邦化学社製FL-57F)をそれぞれ0.03%と0.003%対チップ重量添加して170°Cで75分間蒸解した。

一方比較のため通常のクラフト法およびクラフト法にジヒドロジヒドロキシアントラセンのみを0.03%添加した蒸解を行なった。これらの結果は第5表に示す通りである。

	第 5 表	
	ジヒドロジヒドロキシアントラセンとポリオキシエチレンポリプロピレントリスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩を併用したクラフト法(本発明)	ジヒドロジヒドロキシアントラセンを添加したクラフト法(特開昭53-74101号の方法)
蒸解歩留%	47.6	46.7
カツパー価	32	36
比破裂度	7.8	7.3
裂断長 km	8.9	8.5
比引裂度	170	170

実施例 6

針葉樹600gを4ℓオートクレーブに詰め、こ

れに活性アルカリ17%、硫化度25%のクラフト蒸解液を加え、さらにジヒドロジヒドロキシアント

ラセンとアニオン系ポリオキシエチレンポリプロピレンコポリマーのオレイルエーテル磷酸エステルカリウム塩（東邦化学製）をそれぞれ0.04%と0.004%対チップ重量添加して170°Cで75分間蒸解した。

* 一方比較のため通常のクラフト法およびクラフト法にジヒドロジヒドロキシアントラセンのみを0.04%添加した蒸解を行なった。これらの結果は第6表に示す通りである。

	第 6 表		通常のクラフト法
	ジヒドロジヒドロキシアントラセンとポリオキシエチレンポリプロピレンオレイルエーテル磷酸エステル塩を併用したクラフト法(本発明)	ジヒドロジヒドロキシアントラセンを添加したクラフト法(特開昭53-74101号の方法)	
蒸解歩留%	47.7	46.7	44.3
カツパー価	33	36	45
比破裂度	7.9	7.3	6.5
裂断長 km	9.0	8.5	7.3
比引裂度	170	170	170

比較例

実施例1において、ジヒドロジヒドロキシアントラセンと併用するポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドコポリマーのアルコール付加物の代りに、非イオン系界面活性剤として多価アルコール（親水基）脂肪酸（東邦化学製ソルボン）（比較例1）、アニオン系界面活性剤として高級アルコール硫酸エステル塩（親水基）（東邦化学製FL-58A）（比較例2）、アニオン系高級アルコールスルホコハク酸塩（親水基）（東邦化学製AIRROLCT-1）（比較例3）、カチオン系界面活性剤として脂肪族アミン（東邦化学製カチナールCB-50）（比較例4）を各0.005%添加する以外は実施例1と全く同様にして蒸解を行なつ

た。これらの結果を第6表に示す。

この結果を第1表に示す実施例1の結果と比較すると、本発明の範囲に含まれない非イオン系界面活性剤（比較例1）とアニオン系界面活性剤（比較例2, 3）は、ジヒドロジヒドロキシアントラセンのみを添加したものと同程度であり、浸透促進剤を併用した効果は認められない。更にカチオン系界面活性剤（比較例4）は蒸解助剤の効果さえ減少させるマイナスの働きをする。

従つて本願発明の特定の非イオン系またはアニオン系ポリアルキレンオキサイドポリマーがリグノセルロース物質の浸透促進剤として水溶性ヒドロキシアントラセン化合物の蒸解助剤としての性能を一層高める働きがあることは明らかである。

	第 7 表			
	比較例 1 ジヒドロジヒドロキシアントラセンと多価アルコール脂肪酸を併用したクラフト法	比較例 2 ジヒドロジヒドロキシアントラセンと高級アルコール硫酸エステル塩を併用したクラフト法	比較例 3 ジヒドロジヒドロキシアントラセンと高級アルコールスルホコハク酸塩を併用したクラフト法	比較例 4 ジヒドロジヒドロキシアントラセンと脂肪族アミンを併用したクラフト法
蒸解歩留%	48.4	48.6	48.3	46.7
カツパー価	43	42	43	50
比破裂度	6.9	6.7	6.7	6.3
裂断長 km	8.0	8.1	8.0	7.2
比引裂度	170	170	170	170